

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

1099316

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 49042354 A2 740420 <No. of Patents: 001>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 49042354	A2	740420	JP 7285878	A	720829 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 7285878 A 720829

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 49042354 A2 740420

Priority (No,Kind,Date): JP 7285878 A 720829

Applic (No,Kind,Date): JP 7285878 A 720829

CA Abstract No: * 81(16)097759N

Derwent WPI Acc No: * C 74-67022V

Language of Document: Japanese

This Page (to)



特許願 (3)

昭和47年8月29日

- 特許庁長官 三宅 幸夫 殿
1. 発明の名称 **静電荷像現像用トナー**
 2. 発明者
住所(居所) **東京都日野市東豊田1丁目4番地1号**
氏名 **友野 啓** (他2名)
 3. 特許 出願人
住所 **東京都中央区日本橋室町3丁目1番地10**
名称(127) **小西六写真工業株式会社**
代表取締役 **西村 龍介**
 4. 代理人 (103)
居所 **東京都中央区日本橋室町3丁目1番地10**
小西六写真工業株式会社内 (電話03(270)5311)
氏名 **鈴木 清司**
 5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 委任状	1通
(3) 願書副本	1通

明 細 書

発明の名称

静電荷像現像用トナー

特許請求の範囲

着色剤、ステレン系樹脂および二酸化珪素粒子に吸着せしめたシリコンオイルを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

発明の詳細な説明

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナーに関する。静電荷像を現像する方式には、大別して熱敏性有機媒体中に各種の顔料や染料を微細に分散させた現像剤を用いる液体現像方式とカスケード法、毛ブラン法、磁気ブラン法、イソプレッション法、パウダークラウド法などの天然または合成の樹脂にカーボンブラックなどの着色剤を分散含有せしめたトナーと呼ばれる微粉末現像剤を用いる所謂乾式現像方式とがあり、本発明は後者の乾式現像方式において使用するトナーに関するものである。

トナーを用いて静電荷像を現像した後、定着が

① 日本国特許庁

公開特許公報

- ① 特開昭 49-42354
- ④ 公開日 昭49.(1974) 4.20
- ② 特願昭 47-85878
- ② 出願日 昭47.(1972) 8.29
- 審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6543 46

103 K112

行なわれるが、一般に定着は静電荷像を保有せしめた光導電性感光体もしくは静電記録体上に現像によつて得られたトナー像を直接融着させるか、あるいは現像によつて得られたトナー像を光導電性感光体もしくは静電記録体上から一担紙などの転写シート上に転写した後、これを転写シート上に融着させることによつて行なわれる。その際、トナー像の融着は溶媒蒸気との接触または加熱のいずれかによつて行なわれ、加熱方式としては電気炉による無接触加熱方式および加熱ローラーによる圧着加熱方式が一般に採用されている。

加熱ローラーによる圧着加熱方式はトナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を圧接触させながら通過せしめることにより定着を行なうものであり、一般に加熱ローラー定着法と呼ばれているが、この方法は加熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像面とが圧接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことがで

さるので特に高速度複写を目的とする転写方式の電子写真複写機には極めて有効である。しかしながら、この方法においては定着ローラー表面とトナー像とが加熱熔融状態で圧接触するためトナー像の一部が定着ローラー表面に付着して移転し、次の被定着シート上にこれを再移転して所謂オフセット現象を生じ被定着シートによごれを発生せしめることがある。このため、ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることが加熱ローラー定着法における必須要件の一つとされている。

従来、定着ローラー表面にトナーを付着させないためにたとえば、ローラー表面を弗素系樹脂などのトナーに対して難型性の優れた材料で形成するとともにその表面にさらにシリコンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行なわれている。この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効なものではあるがオフセット防止用液体が加熱されることにより臭気を発生し、またオ

用液体を供給しない場合にもオフセット現象を発生することなく効率よく良好な加熱ローラー定着を行なうことができるので、定着装置の機構を簡素化することができると共に、たとえばこのような定着装置を組み込んだ高速複写機の精度、安定度および信頼度を向上することができ、しかも価格の面でも低減化することができる。したがって超高速複写機の設計を極めて容易ならしめるといふ利点を有する。

本発明に係るトナーにおいて任意の適当な顔料または染料が着色剤として使用される。たとえばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンブルー、デユボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレート、ランプブラック、ローズベンガルおよびそれらの混合物が使用され、これらは現像により可視像を形成することができるようにトナーを着色するのに十分な量でトナー中に含有させるこ

とが必要である。

本発明に係るトナーにおいて、スチレン系樹脂が樹脂成分として使用される。スチレン系樹脂はスチレンのホモポリマーでもよいし、また二重結合によつて炭素原子に結合された単一のメチレン基を含有する他の単量体とスチレンとのコポリマーでもよい。これらのコポリマーを形成するための単量体には、p-クロルスチレン、ビニルナフタリン、たとえばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類、たとえば塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクタール、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、α-クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチルなどのα-メチレン脂肪族モノ

カルボン酸のエステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、たとえばビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類、たとえばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類、たとえばN-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデンなどのN-ビニル化合物などがあり、これらの1種または2種以上をスチレン単量体と共重合させることができる。適当なスチレン系樹脂は約3000以上の重量平均分子量を有しており、そのスチレン成分含有量はスチレン系樹脂の全重量を基準として重量で少なくとも約25%であることが好ましい。

スチレン系樹脂に他の樹脂を混合した熱可塑性樹脂系も本発明に係るトナーの樹脂成分として使用することができる。スチレン系樹脂と混合することのできる他の樹脂には、前記のスチレンと共重合させることができる単量体を重合させたホモ

ポリマーまたはこれらの単量体を2種以上組み合わせて共重合させたコポリマーあるいはたとえばロジン変性フェノールホルマリン樹脂、油変性エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルローズ樹脂、ポリエーテル樹脂などの非ビニル系熱可塑性樹脂がある。これらの樹脂をステレン系樹脂と混合して使用する場合には、混合して得られる樹脂の全重量を基準にして重量で少なくとも約25%のステレン成分が存在する量になるように両者を混合するのが好ましい。その訳は定着ローラーに対するトナーの離型性がステレン成分の存在量と密接な関係があり、ステレン成分を減少させるにしたがい定着ローラーに対するトナーの離型性を低下せしめる傾向があるからである。

本発明に係るトナーにおいて二酸化珪素粒子に吸着せしめたシリコンオイルが離型効果に寄与するトナー添加剤として使用される。シリコンオイルはトナーの定着ローラーに対する離型性の向上に極めて効力を発揮するが、これを単独でトナー中に含有せしめるとトナー中の樹脂成分と相分離

を起し、トナーの表面に遊離する。このため、現像の際にトナーと組み合わせてキャリアーを使用する場合には、キャリアーの表面にシリコンオイルが付着し、摩擦帯電特性あるいは流動性を変化させ静電荷像の現像特性が損なわれる。しかしながら、シリコンオイルを二酸化珪素粒子に吸着させた状態でトナー中に含有せしめるとシリコンオイルはトナー中に均一に分散され樹脂成分と相分離を生じない。

シリコンオイルはシロキサン結合を分子構造の骨格とし、珪素原子にさらにアルキル基、アリール基またはそれらの誘導基が結合した側鎖を有する有機珪素化合物の重合体で、常温で油状のものである。重量平均分子量が約5000乃至55000、動粘性率が100乃至30000センチストークスのシリコンオイルは特に本発明において好ましい離型作用を有する。このようなシリコンオイルの代表的具体例としては、たとえば市販されているBH200、BH550、BH710、TSF462、TSF465、(以上いずれもトーレ・シリコン社製)、KF

96L、KF96、KF96H(以上いずれも信越シリコン社製)などをあげることができる。

二酸化珪素粒子は平均粒径が約1ミクロン以下のものが好ましい。たとえば市販されているカーブレックス41120、同480、同467(以上いずれも塩野義製薬社製)、ニップシールVN3(日本シリカ社製)、トクシールTP-LM、同U、同GU、同GU-B、同GU-H、同B(以上いずれも徳山曹達社製)、エアロジル130、同200、同300、同380、同400、同OX50、同IT600、同MOX80、同MOX170(以上いずれも日本エアロジル社製)、ピタシール4220、同4550、同41200、同41500、同41600(以上いずれも多木製肥社製)、シルトンR-2、シルネックス2-527(以上いずれも水沢化学社製)、スタシールT、同B、同88(以上いずれも神島化学社製)、ヒメジール45、同4330-A(以上いずれも愛媛薬品社製)、シロイド83(富士ダグイソン化学社製)などが有効に使用される。

シリコンオイルを二酸化珪素粒子に吸着させる

には両者を単に混合するだけでよい。一般にシリコンオイルは二酸化珪素粒子100重量部当り約150重量部まで吸着させることができる。またシリコンオイルの動粘性率が大きいときには、シリコンオイルの分解を生じない範囲内の温度に加熱し、シリコンオイルの動粘性率を低下させて両者を混合すると容易に吸着させることができる。

二酸化珪素粒子の吸着せしめたシリコンオイルは、混練工程に先立つ樹脂成分、着色剤および各種トナー添加剤の予備混合時に添加するのが好しく、その添加量はトナーの樹脂成分100重量部に対しシリコンオイルとして0.1乃至10重量部程度がよい。添加量が大に過ぎる場合には、トナー中の二酸化珪素粒子の含有量も大となつてトナーの物理性を劣化し、定着されたトナー像のひび割れや剥離を生じがちである。また、二酸化珪素粒子から遊離するシリコンオイルの絶対量も大となりその結果、シリコンオイルを単独でトナー中に含有せしめた場合と同様の欠点を生じがちである。

本発明に係るトナーにはその他の添加剤を含有せしめることができる。特に脂肪酸金属塩は本発明のトナーにとつて好ましい添加効果を発揮する。すなわち、脂肪酸金属塩を添加することにより樹脂成分に対する着色剤、二酸化珪素粒子に吸着せしめたシリコンオイルおよび荷電制御剤などその他のトナー添加剤の分散性を良好ならしめ、したがってトナーの離脱性をさらに向上することができる。とともに、長期間の使用に際しても摩擦帯電性を変化せしめずトナーの寿命を増大することができる。代表的な脂肪酸金属塩にはステアリン酸のカドミウム塩、バリウム塩、鉛塩、鉄塩、ニッケル塩、コバルト塩、銅塩、ストロンチウム塩、カルシウム塩またはマグネシウム塩、オレイン酸の亜鉛塩、マンガン塩、鉄塩、コバルト塩、銅塩、鉛塩またはマグネシウム塩、パルミチン酸の亜鉛塩、コバルト塩、銅塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩またはカルシウム塩、リノール酸の亜鉛塩、コバルト塩またはカルシウム塩、リシノール酸の亜鉛塩またはカドミウム塩、カプリル酸の鉛

塩、カブロン酸の鉛塩およびそれらの混合物があり、これらの脂肪酸金属塩をトナーの樹脂成分100重量部に対し0.1乃至10重量部程度トナー中に添加含有せしめることにより前記の如き良好な結果を得ることができる。

本発明に係るトナーを使用して被定着シート上に形成したトナー像は、その表面にオフセット防止用液体を供給しない定着ローラーを使用した場合にもトナーのオフセット現象を発生することなく効率よく良好な加熱ローラー定着を行なうことができる。定着ローラーとしては、その表面をたとえばテフロン（デュポン社製）、フルオン（ICI社製）、Kodel（3M社製）などの弗素系樹脂あるいはKE1300RTV（信越化学社製）などの比較的硬質のシリコンゴムで形成した平滑面を有するものが有効に使用される。

次に実施例によつて本発明を例証するが、本発明の実施の態様がこれによつて限定されるものではない。なお実施例において部数は特にことわらない限り重量によつて表わす。

実施例 1

約65部のステレンおよび約35部のメタクリル酸ブチルの共重合体700部と、ダイアブラスクBH（三菱化成社製）5部と、ニグロシンベースEX（オリエント化学社製）5部と、6部のエロゾル130に吸着させたBH200-500CB 5部とを混合して約24時間ボールミルにかけた後、熱ロールを用いて混練し、冷却後粉碎して約1.3乃至1.5ミクロンの平均粒度を有するトナーを作成し試料とした。別に、二酸化珪素粒子に吸着させたシリコンオイルを加えない他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し、比較試料とした。

これらのトナー4部をそれぞれ約50乃至80ミクロンの平均粒度を有する鉄粉ヤリヤー96部と混合して2種の現像剤を作り、これらの現像剤を用いて通常の電子写真法によつて形成した静電荷像を現像した後、トナー像を転写紙上に転写し、表面をテフロン（デュポン社製、ポリテトラフルオロエチレン）で形成した定着ローラーを用いて170乃至180℃で圧接触させてトナー像を

融着せしめ定着した。次いで融着したトナー像が定着ローラーの表面に転移してオフセット現象が生ずるかどうかを調べるため、それぞれの定着操作を行なった後トナー像を有しない転写紙を前記と同様の条件で定着ローラーに圧接触させ、転写紙上にトナーのオフセットにより発生するよごれを観察した。

その結果、二酸化珪素粒子に吸着させたシリコンオイルを添加しない比較試料のトナーを用いた場合には、転写紙上にトナーのオフセットによる著しいよごれが認められたが、二酸化珪素粒子に吸着させたシリコンオイルを添加した試料のトナーを用いた場合には、転写紙上によごれが全く発生せず、トナーのオフセット現象の生じないことが認められた。この結果はさらにこの定着操作を繰返し行なった場合にも全く同様であつた。

実施例 2

ビロラスチックD-150（エッソ石油化学社製、ステレン系樹脂）100部と、ビアレックス（コロニビアカーボン社製）5部と、ニグロシンベース

EX 5部と、5部のカープレックス ϕ 80に吸着させたEP 96-300 08 /部と、ステアリン酸カルシウム3部とを混合して実施例1と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別に、ステアリン酸カルシウムを加えない他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料Aとした。さらにステアリン酸カルシウムと、二酸化珪素粒子に吸着させたシリコンオイルを加えない他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料Bとした。

これらの3種のトナーを用い、定着ローラーとして表面をPEP（デュボン社製、ナトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体）で形成したものを用いた他は実施例1と同様の操作を施し、それぞれトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料Bのトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、比較試料Aおよび試料のトナーを用いた場合にはいずれもトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。さ

のオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 4

ビコラスチックD-125（エッソ石油化学社製、ステレン系樹脂）70部と、アクリベース MB 2003-1（藤倉化成社製、ポリブチルメタアクリレート樹脂）30部と、ビアレス155 /0部と、オイルブラック BW（オリエント化学社製）3部と、8部のカープレックス ϕ 80に吸着させたEP 96-500 3部とを混合して実施例1と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別に、二酸化珪素粒子に吸着させたシリコンオイルを加えない他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料とした。

これらの2種のトナーを用い、定着ローラーとして表面をPEPで形成したものを用い、かつ融着温度を165乃至175℃とした他は実施例1と同様の操作を施し、それぞれトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生す

特開 49-42354 (5)

るに繰返し使用の結果、比較試料Aのトナーに比べて試料のトナーが長期間摩擦帯電性が変化せず長寿命を有することが認められた。

実施例 3

ビコラスチックD-150 80部と、エスレック BL-1（積水化学社製、ポリビニルブチラール樹脂）20部と、ダイアブラック BB 7部と、オイルブラック BB（オリエント化学社製）5部と、6部のエアロジル130に吸着させたBB 200-1000 08 2部とを混合して実施例1と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別に、二酸化珪素粒子に吸着させたシリコンオイルを加えない他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料とした。

これらの2種のトナーを用い、融着温度を175乃至185℃とした他は実施例1と同様の操作を施し、それぞれトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、試料のトナーを用いた場合にはトナー

ることが認められたが、試料のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 5

ビコラスチックD-150 55部と、エスレック BL-1 25部と、アクリベース MB 2003-1 20部と、ビアレス155 5部と、オイルブラック BS 2部と、5部のエアロジル130に吸着させたEP 96-500 /部とを混合して実施例1と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別に二酸化珪素粒子に吸着させたシリコンオイルを加えない他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料とした。

これらのトナーを用い、定着ローラーとして表面をEX-1300 RTV（信越化学社製、シリコンゴム）で形成したものを用い、かつ融着温度を180乃至190℃とした他は実施例1と同様の操作を施し、それぞれトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認め

られたが、試料のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 6

ビコラスチック D-150 80部と、ビニライト VYL P (ベイクライト社製、約 87部の塩化ビニルと約 13部の酢酸ビニルとの共重合体) 20部と、ダイアブラック BB 7部と、オイルブラック BB 5部と、6部のエアロジル 200 に吸着させた BB 200-500CB Q 5部と、ステアリン酸鉛 2部とを混合して実施例 1と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別にステアリン酸鉛を加えない他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料 Aとした。さらにステアリン酸鉛と、二酸化珪素粒子に吸着させたシリコンオイルとを加えない他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料 Bとした。

これらの3種のトナーを用い、実施例 1と同様の操作を施し、それぞれトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料 Bのトナーを用いた

特開 昭49-42354 (6)

場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、比較試料 Aおよび試料のトナーを用いた場合にはいずれもトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。さらに繰返し使用の結果、比較試料 Aのトナーに比べて試料のトナーが長期間摩擦帯電性が変化せず長寿命を有することが認められた。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 鈴木清司

6. 前記以外の発明者

住所 東京都多摩市馬場2丁目4番4号
氏名 梅見紀彦

住所 山梨県大月市富沢町馬場3404番地
氏名 佐藤政幸

手続補正書

昭和47年11月2日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 事件の表示

昭和47年特許第85876号

2. 発明の名称

静電荷電食居トナー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(103)

住所 東京都中央区日本橋区日本橋1丁目1番地10

(127) 名称 小西六写真工業株式会社

代表取締役 鈴木清司

4. 代理人

(103)

住所 東京都中央区日本橋区日本橋1丁目1番地10

小西六写真工業株式会社内

氏名 鈴木清司

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の項

6. 補正の内容

① 才1頁14行目「インプレッション法」を「インプレッション法」に訂正

② 才4頁4行目「また」の次に「たとえば」を挿入

特許庁

47.11.2